

PCT/JP 2004/011582

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

05. 8. 2004

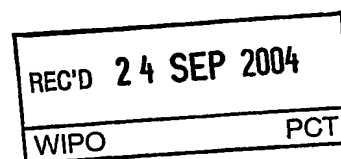
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2003年 8月 8日

出 願 番 号  
Application Number: 特願 2003-290535  
[ST. 10/C]: [JP 2003-290535]

出 願 人  
Applicant(s): キヤノン株式会社

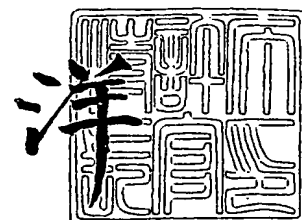


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 9月 9日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特 2004-3081105

【書類名】 特許願  
【整理番号】 254605  
【提出日】 平成15年 8月 8日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C30B 11/04  
G01T 1/36

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
【氏名】 宮田 浩克

【発明者】  
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
【氏名】 黒田 一幸

【特許出願人】  
【識別番号】 000001007  
【氏名又は名称】 キヤノン株式会社  
【代表者】 御手洗 富士夫

【代理人】  
【識別番号】 100065385  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 山下 穰平  
【電話番号】 03-3431-1831

【選任した代理人】  
【識別番号】 100122921  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 志村 博  
【電話番号】 03-3431-1831

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 010700  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 0213163

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

基板上に形成された両親媒性分子集合体と該分子集合体の周囲に形成された無機物を主成分とする化合物が三次元的に規則配列して成るメソ構造体薄膜において、該薄膜の該基板に平行な任意の断面内における局所的周期構造が該薄膜の面に垂直な 6 回対称軸を有しており、かつ該対称軸を含む構造の対称反射面が該薄膜全体にわたって同一の方向にあることを特徴とするメソ構造体薄膜。

**【請求項 2】**

前記基板の表面が、構造異方性を有していることを特徴とする、請求項 1 に記載のメソ構造体薄膜。

**【請求項 3】**

前記基板の表面に、ラビング処理を施した高分子化合物が形成されていることを特徴とする請求項 1 ～ 2 のいずれかに記載のメソ構造体薄膜。

**【請求項 4】**

前記分子集合体が界面活性剤ミセルである請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のメソ構造体薄膜。

**【請求項 5】**

前記無機物を主成分とする化合物がシリカを主成分とする化合物である請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のメソ構造体薄膜。

**【請求項 6】**

請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載のメソ構造体薄膜を利用した X 線光学素子。

**【請求項 7】**

基板上に形成され、三次元的に規則配列した空孔を有し、無機物を主成分とするメソポーラス物質薄膜において、該薄膜の基板に平行な任意の断面内における局所的周期構造が該薄膜面に垂直な 6 回対称軸を有しており、かつ該対称軸を含む構造の対称反射面が該薄膜全体にわたって同一の方向にあることを特徴とするメソポーラス物質薄膜。

**【請求項 8】**

前記基板の表面が構造異方性を有している請求項 7 に記載のメソポーラス物質薄膜。

**【請求項 9】**

前記基板が、表面にラビング処理を施した高分子化合物が形成されている基板もしくは表面に高分子化合物のラングミュアープロジェクト膜が形成されている基板から、該高分子化合物を除去したものである請求項 7 に記載のメソポーラス物質薄膜。

**【請求項 10】**

前記無機物を主成分とするメソポーラス物質が、シリカを主成分とするメソポーラス物質である請求項 7 ～ 9 のいずれかに記載のメソポーラス物質薄膜。

**【請求項 11】**

請求項 7 ～ 10 のいずれかに記載のメソポーラス物質薄膜を利用した X 線光学素子。

【書類名】明細書

【発明の名称】メソ構造体薄膜

【技術分野】

【0001】

本発明はメソ構造体薄膜に関するものである。

【背景技術】

【0002】

三次元的な規則的周期構造を有するメソ構造体薄膜、及びメソポーラス薄膜の作製に関してはいくつかの報告がなされている。非特許文献1には、種々の界面活性剤を使用して、ディップコーティングによって、キュービック構造、三次元ヘキサゴナル構造を有するシリカメソ構造体薄膜の作製が報告されている。また、非特許文献2には、メチレン基で結合された2つの4級化窒素を含むダブルヘッドアンモニウム界面活性剤を用いて、マイカ基板上に3次元ヘキサゴナル構造のメソポーラスシリカ薄膜を析出させて形成した例が報告されている。

【0003】

一方で、メソ構造体の細孔構造をマクロスコピックなスケールで制御する技術に関して、いくつかの報告がある。非特許文献3には、ラビング処理を施した高分子薄膜を用いる方法が知られている。

【非特許文献1】Advanced Materials 誌第10巻第1380頁(1998年)

【非特許文献2】Chemistry of Materials誌第9巻第1962頁

【非特許文献3】Chemistry of Materials 誌第11巻第1609頁

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、上記の報告例にはいくつか改良すべき点があった。

【0005】

先ず、ディップコーティング等の、いわゆる溶媒蒸発法で作製した三次元的規則構造を有する膜では、局所的な規則構造はあるものの、基板全体にわたって高度に構造を制御することが難しく、多くの場合、基板全体にわたって平均した場合、構造は面内回転に対して等方的か、もしくはわずかな異方性が観測される程度であった。また、液相中に保持した基板上に析出させる方法で三次元的規則構造を有する膜を形成する技術では、基板全体にわたるマクロスコピックなスケールでの細孔配列制御が確認されておらず、また基板として使用可能なものはマイカに限定されており、さらに使用する界面活性剤が非常に特殊なものであった。

【0006】

また、従来のシリカメソ構造体の細孔をマクロスコピックなスケールで配向制御する技術は、その対称となる構造が二次元ヘキサゴナル構造のチューブ状細孔構造を有するものに限定されていた。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は上述の鑑みなされたもので、界面活性剤分子集合体が三次元的に規則配列した構造を有するメソ構造体薄膜において、該分子集合体の配列を基板全体にわたって高度に制御し得たものを、任意の基板上に一般的な界面活性剤を使用して配置し、さらにそれを新規なX線光学素子に応用したものである。

【0008】

すなわち本発明は、基板上に形成された両親媒性分子集合体と該分子集合体の周囲に形成された無機物を主成分とする化合物が三次元的に規則配列して成るメソ構造体薄膜において、該薄膜の該基板に平行な任意の断面内における局所的周期構造が該薄膜の面に垂直な6回対称軸を有しており、かつ該対称軸を含む構造の対称反射面が該薄膜全体にわたって同一の方向にあることを特徴とするメソ構造体薄膜である。

## 【0009】

本発明の好ましい態様を以下に示す。

本発明においては、前記基板の表面が構造異方性を有している。

## 【0010】

特に、前記基板の表面に、ラビング処理を施した高分子化合物が形成されていることが好ましい。

## 【0011】

上記高分子化合物として、ポリイミドが用いられる。

## 【0012】

さらにポリイミドが、その構造を記述する単位ユニット中に連続した2つ以上のメチレン基を有する。

## 【0013】

また、前記基板の表面に、高分子化合物のラングミュアープロジェクト膜が形成されている。

## 【0014】

上記高分子化合物として、ポリイミドが好ましく用いられる。

## 【0015】

本発明においては、両親媒性分子集合体が界面活性剤ミセルである。

## 【0016】

本発明においては、上記界面活性剤として、ポリエチレンオキシドを親水基として含む非イオン性界面活性剤を用いる。

## 【0017】

また、本発明において前記無機物を主成分とする化合物がシリカを主成分とする化合物である。

## 【0018】

本発明はさらに、上記のメソ構造体薄膜を利用したX線光学素子である。

## 【0019】

本発明のもうひとつの形態は、基板上に形成され、三次元的に規則配列した空孔を有し、無機物を主成分とするメソポーラス物質薄膜において、該薄膜の基板に平行な任意の断面内における局所的周期構造が該薄膜面に垂直な6回対称軸を有しており、かつ該対称軸を含む構造の対称反射面が該薄膜全体にわたって同一の方向にあることを特徴とするメソポーラス物質薄膜である。

## 【0020】

本発明においては、前記基板の表面が構造異方性を有している。

## 【0021】

特に、前記基板の表面に、ラビング処理を施した高分子化合物が形成されている。

## 【0022】

上記高分子化合物として、ポリイミドが好ましく用いられる。

## 【0023】

さらにポリイミドが、その構造を記述する単位ユニット中に連続した2つ以上のメチレン基を有する。

## 【0024】

また、前記基板の表面に、高分子化合物のラングミュアープロジェクト膜が形成されている。

## 【0025】

上記高分子化合物として、ポリイミドが好ましく用いられる。

## 【0026】

本発明においては、また、前記基板として、表面にラビング処理を施した高分子化合物が形成されている基板もしくは表面に高分子化合物のラングミュアープロジェクト膜が形成されている基板から、該高分子化合物を除去した基板が好ましく用いられる。

## 【0027】

本発明において好ましく使用される無機物を主成分とするメソポーラス物質は、シリカを主成分とするメソポーラスシリカである。

## 【0028】

本発明はさらに、上記のメソポーラス物質薄膜を利用したX線光学素子である。

## 【発明の効果】

## 【0029】

以上説明したように、本発明によれば、表面に構造異方性を有する基板上に、適切な界面活性剤を用いて適当な条件でメソ構造体薄膜を形成することによって、基板面に平行な任意の断面内における局所構造が、膜面に垂直な6回対称軸を有し、かつ面内での配列の方向性が基板全体にわたって揃っているような三次元的な規則構造を有するメソ構造体薄膜を作製することができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0030】

第1図は、本発明のメソ構造体薄膜、及びメソポーラス物質薄膜の基板に平行な任意の断面内での構造を示す模式図である。本発明において、基板11の上に形成されたメソ構造体薄膜、及びメソポーラス物質薄膜12は、任意の断面内における局所的周期構造が膜面に垂直な6回対称軸aを有している。さらに、この6回対称軸aを含む構造の同一の対称反射面Aが、センチメートルスケール以上の規模で膜全面に渡って同一の方向にある。換言すれば、図1においてA、A'面は基板のどこでも平行である。図1においては、説明を容易にするために最表面に露出している細孔13を円形に描いているが、実際には、球状または球に近い形状の細孔が3次的に最密パッキングされ、三次元的規則構造を形作っているものが代表的である。しかし、本発明のメソ構造体薄膜、及びメソポーラス物質薄膜の構造は、これに限定されず、上記の対称性に関する規則性を有しているものであればいずれのものも適用することが可能である。

## 【0031】

本発明において、メソ構造体薄膜とは、両親媒性分子集合体と該分子集合体の周囲に形成された無機物を主成分とする化合物が、三次元的に規則配列して成る複合構造体の薄膜のことをいう。つまり、界面活性剤を含んだ状態の膜をメソ構造体薄膜という。そして、この膜から界面活性剤を除去することによって中空の構造体を形成したものをメソポーラス物質薄膜という。

## 【0032】

本発明のメソ構造体薄膜、及びメソポーラス物質薄膜の作製法について以下に説明する。

## 【0033】

最初に、本発明の対称となるメソ構造体薄膜の作製方法について説明する。メソ構造体薄膜の作製法に関しては種々の報告があり、溶媒蒸発法と呼ばれる方法と、基板上への不均一核発生-核成長に基づく方法の2つに大別される。本発明に用いられるメソ構造体薄膜は、基板上で上述のような細孔の方向制御が達成されるのであれば、どちらの作製方法を用いてもかまわない。但し、後者の、基板上での不均一核発生-核成長に基づく方法においては、基板上に形成されるメソ構造体の構造は、基板表面の異方性を反映する場合があることがすでに示されている。

## 【0034】

本発明には、この基板上での不均一核発生-核成長に基づく方法が良好に用いられる。この作製方法について以下に説明する。

## 【0035】

最初に基板の作製方法から説明する。

## 【0036】

本発明では、表面に異方性を有する高分子化合物の薄膜を形成した基板を用いる場合について説明する。しかし、本発明に適用可能な表面に異方性を有する基板はこれらに限定

されず、目的の構造が作製可能な限りにおいて、例えばシリコン単結晶の(110)面のような、表面に異方性を有する結晶性基板を使用することも可能である。勿論、この場合には、以下に説明する高分子薄膜の形成工程は不要となる。

#### 【0037】

表面に異方性を有する高分子化合物の薄膜は、例えばラビング処理のような方法、及びラングミュアープロジェクト法のような方法を用いて作製することができる。但し、本発明に用いられる表面に異方性を有する高分子化合物を形成する方法は、この2つの方法に限定されず、異方性を誘起し得る方法であれば、適用可能である。例えば、偏光照射による異方性の付与等が挙げられる。

#### 【0038】

まず、ラビング法について説明する。基板表面に高分子化合物の薄膜をスピコートやディップコートのような方法で形成し、これに対して、布を巻きつけた回転ローラーを押し付けて一方向に摩擦する。使用する高分子材料は、後述するシリカメソ構造体薄膜の作製プロセスに耐えられるものであれば材質に特に制限はない。例示すると、ポリイミド、ポリアミド、ポリスチレン等が使用可能である。例えば、ポリイミド薄膜の場合には、前駆体であるポリアミック酸を基板上にコートした後に熱処理によりイミド化して形成することができる。高分子膜を形成する基板は、後述するシリカメソ構造体薄膜の作製プロセスに耐えられるものであれば任意の材質のものをを用いることができる。例示すると、石英ガラス、シリコン基板等が良好に適用可能である。高分子薄膜の膜厚には、特に制限はなく、数nmから数百nmの範囲が好ましい。ラビングローラーの表面にまきつける布の材質にも特に限定はなく、例えばコットン、ナイロン等を使用することができる。ラビング処理によって付与される異方性は、使用する高分子化合物の構造によって異なり、主に形状の異方性のみが付与される場合と形状に加えて高分子の構造にも異方性が付与される場合があると考えられるが、本発明においては、その上に形成される細孔の配列が結果的に制御できるのであれば、そのどちらであってもかまわない。

#### 【0039】

次にラングミュアープロジェクト法について説明する。気-液界面において両親媒性物質が形成した単分子層を基板上に移し取ったものを、積層することで所望の膜厚のものを得ることが可能である。ここで言うラングミュアープロジェクト膜とは、気-液界面において形成された膜を基板上に移し取った膜のみならず、基板上に移し取った膜に処理を施して変質させたもののものを包含する。高分子化合物でもラングミュアープロジェクト膜を形成することは可能である。

#### 【0040】

例として、ポリイミドのラングミュアープロジェクト膜の形成法について説明する。目的のポリイミドの前駆体であるポリアミック酸のアルキルアミン塩を合成し、これを適当な溶媒に溶解して水面上に滴下する。これによって水面上に、ポリアミック酸の単分子膜を形成することができる。これに対して、水中に基板を出し入れすることで基板上に所望の膜厚のポリアミック酸ラングミュアープロジェクト膜を製膜する。製膜後、この膜を窒素雰囲気下で熱処理し、脱水イミド化と脱アミン反応を起こさせ、ポリイミドのラングミュアープロジェクト膜が作製される。このようにして作製したポリイミドラングミュアープロジェクト膜中においては、高分子鎖が製膜時の基板の移動方向に配向していることが赤外吸収スペクトル等によって確認されている。

#### 【0041】

続いて、以上説明したごとく作製した、異方性を有する高分子化合物を形成した基板上にメソ構造体薄膜を作製する。以下、本発明を、基板上での不均一核発生-核成長に基づく方法において作製したシリカメソ構造体薄膜の場合を例にとって説明するが、本発明はそれに限定されるものではない。

#### 【0042】

シリカメソ構造体薄膜は、界面活性剤とシリカ源であるシリコンアルコキシドと加水分解触媒として働く酸とを含む水溶液中に上記基板を保持することによって形成可能である

。基板は同時に発生する沈殿の堆積を防ぐために高分子膜形成面を下向きにして溶液中に保持する。

#### 【0043】

膜作製に用いられる反応容器を模式的に図2に示す。反応容器21の材質としては、反応に関与しない不活性な材質のものであれば、特に限定はない。例示すると、テフロン（登録商標）等が好ましく用いられる。基板25を溶液中に保持した後に、必要に応じて60℃から120℃程度の加熱装置に入れ、数時間乃至数日間反応させる。加熱時の容器の破壊や液漏れを防止するために、反応容器には蓋22が設けられ、Oリング24等でシールされる。図2の反応容器はステンレス製等のさらに強固な容器に入れることもある。

#### 【0044】

使用する界面活性剤としては、エチレンオキシドを親水基として含む非イオン性界面活性剤が好ましく用いられる。例示すると $C_{18}H_{37}(OCH_2CH_2)_{20}OH$ 、 $C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_{20}OH$ 等があげられる。しかし、使用可能な界面活性剤はこれらに限定されず、目的の構造が得られるものであれば特に制限はない。

#### 【0045】

シリカ源として使用できるアルコキシドは、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラプロポキシシラン等が良好に用いられる。

#### 【0046】

加水分解触媒として働く酸として、塩酸、硝酸、硫酸等が用いられるが、塩酸が最も一般的に使用される。

#### 【0047】

界面活性剤の濃度、酸の濃度、シリカ源の濃度は、形成されるメソ構造に大きく影響を与える。条件が適正でない場合には、膜が連続でなくなったり、形成されるメソ構造が目的の3次元規則構造にならなくなったりすることがある。これらの条件は、使用する界面活性剤に対して、最終的な膜の構造、形態等を評価し最適化した上でメソ構造体薄膜作製を行う。

#### 【0048】

膜の構造評価には、X線回折分析が一般的に用いられる。基板に対して平行な周期構造を調べるためには $\theta-2\theta$ スキanningが用いられ、膜面内での対称性を調べるためには、面内X線回折分析のロックングカーブ測定を用いる。また、断面の透過電子顕微鏡観察も有効に使用することができる。

#### 【0049】

膜の形態観察には光学顕微鏡、走査電子顕微鏡が使用される。走査電子顕微鏡像の観察を行う場合には、金属の蒸着を施さずに低加速電圧で行うことが好ましい。

#### 【0050】

以上のようにして作製したシリカメソ構造体から、必要に応じて界面活性剤を除去し、メソポーラスシリカ薄膜とする。界面活性剤を除去すると、細孔壁と細孔内の電子密度差が大きくなるために、X線の散乱強度が大きくなる傾向にあるが、同時に構造が歪んで規則性が低下することもある。

#### 【0051】

本発明の薄膜は、目的の構造を有する限り、細孔内に界面活性剤を含んでいても、除去されて含んでいなくともかまわない。また、細孔内に界面活性剤以外の物質を担持しているものであってもかまわない。

#### 【0052】

界面活性剤の除去方法には、種々の方法があるが、細孔構造を破壊せずに界面活性剤を除去できる方法であればどのような方法でも使用することが可能である。

#### 【0053】

最も一般的に用いられる方法は、酸素を含んだ雰囲気中で焼成する方法である。例えば、形成した膜を550℃において空气中で10時間焼成することによって、細孔構造を保持したままで完全に有機成分を除去することが可能である。この場合には、基板表面に形



成した高分子化合物膜も除去されてしまうため、最終的な構造は基板上に直接メソポーラスシリカ薄膜が形成された形になる。

【0054】

焼成以外の方法で界面活性剤を除去する方法として、溶剤による抽出や超臨界状態の流体による除去が知られている。これらの方法を用いると、完全な有機成分の除去は困難ではあるものの、焼成時の高温に耐えられない材質の基板上にメソポーラスシリカ薄膜を形成することができる。

【0055】

また、焼成、抽出以外の方法として、オゾン酸化による除去も可能である。この方法も、焼成に比較して低温で界面活性剤の除去が可能である。

【0056】

本発明のメソ構造体薄膜、及びメソポーラスシリカ薄膜を面内X線回折によって評価した場合、面内の周期構造のロッキングカーブを測定した場合、 $360^\circ$ の範囲内に $60^\circ$ おきに6本の回折線が観測される。これによって、本発明の薄膜が膜面に垂直な6回対称軸を有していることがわかる。さらに、上記面内X線回折分析では、入射角度が全反射臨界角近傍の非常に小さい角度であるため、分析する試料のサイズを適当にすることによって、試料薄膜全体にわたって平均化された情報が得られる。本発明の薄膜は、膜全体を測定できる条件で測定を行った場合に、上記の回折線が認められたことから、6回対称の回折線を与える格子面が、膜全体にわたって同一方向にあることを示している。

【0057】

本発明の薄膜は、その構造周期が結晶の構造周期よりも一桁以上大きいという特徴を有しているため、結晶に対して回折挙動を示すX線よりも長波長領域の軟X線に対して強い回折を示す。このため、この長周期構造を利用し、長波長のX線を大きな角度で回折させて使用する光学薄膜に応用することが可能である。

【0058】

以上説明した、本発明の要旨は、自己組織化に基づく簡便な方法で、ナノスケールの空間を有する材料の三次元構造をマクロスコピックなスケールで高度に制御し、その構造規則性を利用してX線光学材料に応用したというものである。

【0059】

本発明の好ましい実施態様を以下に示す。

【0060】

〔実施態様1〕 基板上に形成された両親媒性分子集合体と該分子集合体の周囲に形成された無機物を主成分とする化合物が三次元的に規則配列して成るメソ構造体薄膜において、該薄膜の該基板に平行な任意の断面内における局所的周期構造が該薄膜の面に垂直な6回対称軸を有しており、かつ該対称軸を含む構造の対称反射面が該薄膜全体にわたって同一の方向にあることを特徴とするメソ構造体薄膜。

【0061】

〔実施態様2〕 前記基板の表面が、構造異方性を有していることを特徴とする、実施態様1に記載のメソ構造体薄膜。

【0062】

〔実施態様3〕 前記基板の表面に、ラビング処理を施した高分子化合物が形成されていることを特徴とする実施態様1～2のいずれかに記載のメソ構造体薄膜。

【0063】

〔実施態様4〕 前記高分子化合物がポリイミドである実施態様3に記載のメソ構造体薄膜。

【0064】

〔実施態様5〕 前記ポリイミドが、その構造を記述する単位ユニット中に連続した2つ以上のメチレン基を有する実施態様4に記載のメソ構造体薄膜。

【0065】

〔実施態様6〕 前記基板の表面に、高分子化合物のラングミュアプロジェクト膜

が形成されている実施態様 1～2 のいずれかに記載のメソ構造体薄膜。

【0066】

【実施態様 7】 前記高分子化合物がポリイミドである実施態様 6 に記載のメソ構造体薄膜。

【0067】

【実施態様 8】 前記分子集合体が界面活性剤ミセルである実施態様 1～7 のいずれかに記載のメソ構造体薄膜。

【0068】

【実施態様 9】 前記界面活性剤がポリエチレンオキシドを親水基として含む非イオン性界面活性剤である実施態様 8 に記載のメソ構造体薄膜。

【0069】

【実施態様 10】 前記無機物を主成分とする化合物がシリカを主成分とする化合物である実施態様 1～9 のいずれかに記載のメソ構造体薄膜。

【0070】

【実施態様 11】 実施態様 1～10 のいずれかに記載のメソ構造体薄膜を利用した X 線光学素子。

【0071】

【実施態様 12】 基板上に形成され、三次元的に規則配列した空孔を有し、無機物を主成分とするメソポーラス物質薄膜において、該薄膜の基板に平行な任意の断面内における局所的周期構造が該薄膜面に垂直な 6 回対称軸を有しており、かつ該対称軸を含む構造の対称反射面が該薄膜全体にわたって同一の方向にあることを特徴とするメソポーラス物質薄膜。

【0072】

【実施態様 13】 前記基板の表面が構造異方性を有している実施態様 12 に記載のメソポーラス物質薄膜。

【0073】

【実施態様 14】 前記基板の表面に、ラビング処理を施した高分子化合物が形成されている実施態様 12～13 のいずれかに記載のメソポーラス物質薄膜。

【0074】

【実施態様 15】 前記高分子化合物がポリイミドである実施態様 14 に記載のメソポーラス物質薄膜。

【0075】

【実施態様 16】 前記ポリイミドが、その構造を記述する単位ユニット中に連続した 2 つ以上のメチレン基を有する実施態様 15 に記載のメソポーラス物質薄膜。

【0076】

【実施態様 17】 前記基板の表面に、高分子化合物のラングミュアープロジェクト膜が形成されている実施態様 12～13 のいずれかに記載のメソポーラス物質薄膜。

【0077】

【実施態様 18】 前記基板が、表面にラビング処理を施した高分子化合物が形成されている基板もしくは表面に高分子化合物のラングミュアープロジェクト膜が形成されている基板から、該高分子化合物を除去したものである実施態様 12 に記載のメソポーラス物質薄膜。

【0078】

【実施態様 19】 前記無機物を主成分とするメソポーラス物質が、シリカを主成分とするメソポーラス物質である実施態様 12～18 のいずれかに記載のメソポーラス物質薄膜。

【0079】

【実施態様 20】 実施態様 12～19 のいずれかに記載のメソポーラス物質薄膜を利用した X 線光学素子。

【0080】

以下、実施例を用いてさらに詳しく本発明を説明するが、本発明は実施例に記述されたものに限定されるわけではない。

【実施例 1】

【0081】

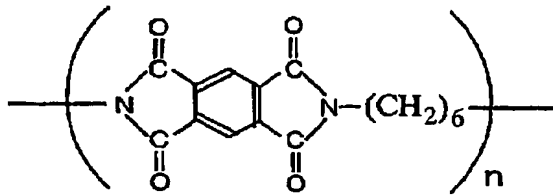
本実施例は、ラビング処理を施したポリイミド配向膜を形成した基板を用いて、膜面に垂直な構造の 6 回対称軸を有しており、かつ該回転軸を含む構造の対称反射面が膜全体にわたって同一の方向にあるシリカメソ構造体薄膜を基板上に作製し、軟 X 線領域の光学材料薄膜を作成した例である。本実施例で作成した薄膜の構成は、図 1 に模式的に示したようなものである。

【0082】

アセトン、イソプロピルアルコール、及び純水で洗浄し、オゾン発生装置中で表面をクリーニングした石英ガラス基板にスピコートによって、ポリアミック酸 A の NMP 溶液をスピコートにより塗布し、200℃で 1 時間焼成して、以下の構造を有するポリイミド A を形成した。

【0083】

【化 1】



これに対して、表 1 の条件でラビング処理を施し、基板として用いた。

【0084】

【表 1】

布材質	ナイロン
ローラー径 (mm)	24
押し込み (mm)	0.4
回転数 (rpm)	1000
ステージ速度 (mm/min)	600
繰り返し回数	2

この基板上に、シリカメソ構造体薄膜を形成する。本実施例で用いた界面活性剤は、ポリエチレンオキシドを親水基として有する非イオン性界面活性剤ポリエチレンオキシド 20 オクタデシルエーテル ( $C_{18}H_{37}(CH_2CH_2O)_{20}OH$ ,  $C_{18}EO_{20}$  と以下省略) である。

【0085】

$C_{18}EO_{20}$  0.92 g を 129 ml の純水に溶解し、20.6 ml の濃塩酸 (36%) を添加し、よく攪拌した後、さらにこの溶液に、2.20 ml のテトラエトキシシラン (TEOS) を添加し、3 分間攪拌した。最終的な溶液中の各成分のモル比は、TEOS :  $H_2O$  :  $HCl$  :  $C_{18}EO_{20}$  = 0.125 : 100 : 3 : 0.01 である。

【0086】

ラビング処理を施したポリイミド A を形成した上記基板を、膜形成面を下向きにして、この反応溶液中に保持し、図 2 に示した構成の反応溶液を入れたテフロン (登録商標) 容器 21 を密閉した後、80℃で 3 日間反応させた。良好な一軸配向性シリカメソ構造体薄膜を得るために、反応中スパーサを介して表面にカバーを施した。

【0087】

所定の時間反応溶液と接触させた基板 25 は、容器から取り出し、純水で十分に洗浄し

た後に、室温において自然乾燥させた。基板上には、シリカメソ構造体の連続膜が形成されていることが確認された。このシリカメソ構造体薄膜の膜厚は、触針式段差計によって約 200 nm と求められた。

#### 【0088】

この膜を  $\theta-2\theta$  スキャニング X 線回折分析で分析した結果、図 3 に示すように面間隔 5.96 nm、3.00 nm に相当する鋭い 2 本の回折線が観測された。入射 X 線の基板投影成分の方向がラビング方向と平行になるように測定した場合と、その両者が垂直になるように測定した場合とで、回折パターンに差異は認められなかった。

#### 【0089】

この薄膜の構造をさらに面内 X 線回折分析によって詳細に分析した。この方法は、例えば非特許文献 4 に記載されているような方法であり、 $\theta-2\theta$  スキャニングでは観測できない、基板に対して水平でない格子面に関する情報を得ることができるものである。

【非特許文献 4】Chemistry of Materials 誌第 11 巻 1609 頁

#### 【0090】

面内 X 線回折分析では、図 4 に示すように、面間隔 7.64 nm と 3.79 nm に回折線が確認された。これらの回折線は、入射 X 線の基板面投影成分がラビング方向に平行になるような初期配置で測定した場合には強度が小さいが、その両者が直交するような初期配置で測定した場合には強度が大きいことが確かめられ、格子面の配向に面内の強い異方向性があることが確認された。

#### 【0091】

続いて面内 X 線回折分析において、検出器の位置を面間隔 7.46 nm、及び 3.79 nm の位置に固定して、試料の面内回転を行い、この面の配向を調べた。その結果、図 5、及び図 6 に示すように、 $60^\circ$  毎の均等な間隔で回折ピークが観測された。この回折ピークの位置は、ラビング方向に対して、 $+150^\circ$ 、 $+90^\circ$ 、 $+30^\circ$ 、 $-30^\circ$ 、 $-90^\circ$ 、 $-150^\circ$  の方向であった。

#### 【0092】

以上のことから、本発明で作製したメソ構造体薄膜においては、膜面に対して垂直な構造の 6 回対称軸があることが確認された。この面内 X 線回折分析においては、X 線の入射角が  $0.2^\circ$  であり、試料全体が分析領域に対応していることより、その面内での配列が基板に対して全て同一である、換言すれば、6 回対称の回転軸を含む構造の対称反射面が膜全体にわたって同一の方向にあるということが明らかとなった。

#### 【0093】

続いて、この薄膜を空气中で焼成して界面活性剤を除去した。昇温速度  $2^\circ\text{C}/\text{分}$  で  $550^\circ\text{C}$  まで昇温し、10 時間保持した後、室温まで降温させた。焼成後の膜中には有機成分が残存していないことが、赤外吸収スペクトル等によって確認された。

#### 【0094】

焼成後の膜を X 線回折分析で測定した結果、図 3 と同様の回折ピークが観測され、界面活性剤除去後も構造が保持されていることが確認された。但し、図 3 のピーク位置に比較して回折ピークの位置は高角度側にシフトしており、膜面に垂直な方向の構造周期が焼成によって収縮していることがわかった。これは、細孔壁を構成するシリカのシラノール基が脱水縮合して構造がシュリンクしたことによる。

#### 【0095】

また、焼成後の試料薄膜を面内 X 線回折分析で分析したところ、図 4 と実質的に同一の回折パターンが得られた。このことから、構造のシュリンクは基板面に垂直な方向のみに対して起こり、面内方向の周期構造は焼成により変化しないことが確かめられた。

#### 【0096】

焼成後の試料に関しても面内回折線の位置に検出器を固定して、試料を回転させ面内でのロッピングカーブを測定した。この結果、実質的に図 5、6 と同一のパターンが観測され、焼成による界面活性剤の除去によって、面内の構造規則性はほとんど変化していないことが確認された。

## 【0097】

このようにして作製したメソポーラスシリカ薄膜をX線光学素子として使用した例を以下に述べる。

## 【0098】

本実施例で作製したメソポーラスシリカ薄膜を図7に示すような配置においてX線を入射させた。用いたX線は、波長13 nmの軟X線である。軟X線は、空気による吸収を受けるので、X線源、メソポーラスシリカ薄膜を保持した試料台、検出器の検出面は真空中に置かれている。本実施例の配置においては、入射角 $\alpha$ は試料の全反射臨界角とほぼ同じ角度に設定する。この配置で試料にX線を入射させると、入射X線AOは、界面ではほぼ全反射を起こし、入射角と同じ角度で試料表面において反射を起こす(OB)。

## 【0099】

本実施例で作製した膜の面内方向での構造周期は7.89 nmで、CuK $\alpha$ 線を用いた場合の回折角は55.5°である。従って試料の方向が適当である場合には、この角度に回折X線が放出される(OC)。

## 【0100】

本発明においては、試料台には、2方向のあおり角調整ステージ、高さ調整zステージ、試料の面内回転のための $\phi$ ステージが取り付けられており、上記の角度は最適な値に調整することができる。

## 【0101】

このような構成の光学系を用いた場合、回折光強度は、入射X線と相関関係があることから、回折線をモニターすることで、X線ビームを分析等に使用しながら入射X線強度を調べることができる。

## 【0102】

また、この基板を一定の速度で回転させることにより、回折線の強度に偏重をかけることも可能である。

## 【0103】

以上説明したように、本実施例の薄膜は新規なX線光学素子に応用することが可能である。

## [比較例1]

アセトン、エタノール、純水で洗浄し、オゾンで表面をクリーニングした石英基板ガラスを、そのまま使用し、実施例1で示した手順に従って、シリカメソ構造体の薄膜を作製した。この工程で、基板上には透明な連続膜が形成されていた。

## 【0104】

この膜を $\theta-2\theta$ スキニングX線回折分析で分析した結果、図3と実質的に同一の回折線が観測された。また、面内X線回折分析においても実施例1で観測された図4の回折パターンと実質的に同一の回折パターンが得られた。以上より、本比較例では、石英ガラス上に直接シリカメソ構造体薄膜が形成可能であることが示された。

## 【0105】

本比較例で作製した薄膜についても、上記面内回折ピークに検出器を固定し、面内でのロッピングカーブ測定を行った。しかし、実施例1で観測されたような周期的な強度変化は観測されず、形成された構造は面内でランダムであることが示された。

## 【0106】

つまり、基板に異方性を付与しない場合には、局所的には同様の対称性を有する構造が形成されるが、基板全体において、その方向は揃えることができないことが示された。

## 【実施例2】

## 【0107】

本実施例は、基板上にポリイミドのラングミュアープロジェクト膜を作製し、この上に、膜面に垂直な構造の6回対称軸を有しており、かつ該回転軸を含む構造の対称反射面が膜全体にわたって同一の方向にあるメソポーラスシリカ薄膜を作製し、軟X線領域の光学材料薄膜を作成した例である。本実施例で作成した薄膜の構成も、図1に模式的に示した

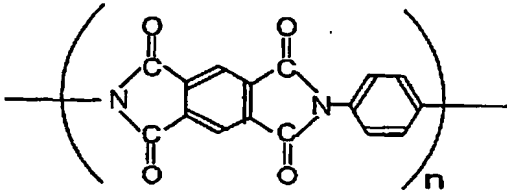
ようなものである。

【0108】

ポリアミック酸BとN, N-ジメチルヘキサデシルアミンとを1:2のモル比で混合し、ポリアミック酸BのN, N-ジメチルヘキサデシルアミン塩を作成した。これをN, N-ジメチルアセトアミドに溶解し0.5mMの溶液とし、この溶液を20℃に保ったLB膜成膜装置の水面上に滴下した。LB膜成膜装置の模式図を図8に示す。水面上に形成された単分子膜は、30mN/mの一定の表面圧を印加しながら、5.4mm/minのディップ速度で基板上に移し取った。基板はアセトン、イソプロピルアルコール、及び純水で洗浄し、オゾン発生装置中で表面をクリーニングした石英ガラス基板を用いた。基板上に30層のポリアミック酸アルキルアミン塩LB膜を成膜した後、窒素ガスフローの下、300℃で30分間焼成して以下に構造を示すポリイミドBのLB膜を形成した。ポリアミック酸の脱水閉環によるイミド化、及びアルキルアミンの脱離は赤外吸収スペクトルより確認した。

【0109】

【化2】



偏光赤外吸収スペクトルにより、本実施例において作製したポリイミド薄膜中では、高分子鎖は成膜時の基板の引き上げ方向に平行に配向していることが明らかとなった。

【0110】

この基板上に、シリカメソ構造体薄膜を形成する。本実施例で用いた界面活性剤は、ポリエチレンオキシドを親水基として有する非イオン性界面活性剤ポリエチレンオキシド20セチルエーテル ( $C_{16}H_{33}(CH_2CH_2O)_{20}OH$ ,  $C_{16}EO_{20}$ ) である。

【0111】

$C_{16}EO_{20}$  0.90gを129mlの純水に溶解し、20.6mlの濃塩酸(36%)を添加し、よく攪拌した後、さらにこの溶液に、2.20mlのテトラエトキシシラン(TEOS)を添加し、3分間攪拌した。最終的な溶液中の各成分のモル比は、TEOS:H<sub>2</sub>O:HCl: $C_{16}EO_{20}$ =0.125:100:3:0.0075である。

【0112】

ポリイミドBのラングミュア-ブロッジェット膜を形成した上記基板を、膜形成面を下向きにして、この反応溶液中に保持し、実施例1と同じ、図2に示した構成の反応溶液を入れたテフロン(登録商標)容器21を密閉した後、80℃で3日間反応させた。良好な一軸配向性シリカメソ構造体薄膜を得るために、反応中スペーサを介して表面にカバーを施した。

【0113】

所定の時間反応溶液と接触させた基板25は、容器から取り出し、純水で十分に洗浄した後に、室温において自然乾燥させた。基板上には、シリカメソ構造体の連続膜が形成されていることが確認された。このシリカメソ構造体薄膜の膜厚は、触針式段差計によって約200nmと求められた。

【0114】

この膜を $\theta-2\theta$ スキヤニングX線回折分析で分析した結果、図3と同様の面間隔5.60nm、2.80nmに相当する鋭い2本の回折線が観測された。入射X線の基板投影成分の方向がラビング方向と平行になるように測定した場合と、その両者が垂直になるように測定した場合とで、回折パターンに差異は認められなかった。

この薄膜の構造をさらに面内X線回折分析によって詳細に分析した。面内X線回折分析では、図4と同様な、面間隔7.35nmに回折線が確認された。実施例1では2本の回

折線が観測されたが、本実施例ではこの周期の半分の周期に相当する位置には明瞭な回折線は観測されなかった。

#### 【0115】

観測された回折線は、入射X線の基板面投影成分がラビング方向に平行になるような初期配置で測定した場合には強度が小さいが、その両者が直交するような初期配置で測定した場合には強度が大きいことが確かめられ、本実施例で作製した膜中においても格子面の配向に面内の強い異方性があることが確認された。

#### 【0116】

続いて面内X線回折分析において、検出器の位置を面間隔7.35nmの位置に固定して、試料の面内回転を行い、この面の配向を調べた。その結果、図5とほとんど同じプロファイルが得られ、60°毎の均等な間隔で回折ピークが観測された。この回折ピークの位置は、ラビング方向に対して、+150°、+90°、+30°、-30°、-90°、-150°の方向であった。

#### 【0117】

以上のことから、本発明で作製したメソ構造体薄膜においては、膜面に対して垂直な構造の6回対称軸があることが確認された。この面内X線回折分析においては、X線の入射角が0.2°であり、試料全体が分析領域に対応していることより、その面内での配列が基板に対して全て同一である、換言すれば、6回対称の回転軸を含む構造の対称反射面が膜全体にわたって同一の方向にあるということが明らかとなった。

#### 【0118】

本実施例で作製したシリカメソ構造体薄膜を実施例1と同一の条件で焼成し、界面活性剤を除去し、メソポーラスシリカ薄膜とした。

#### 【0119】

焼成後の薄膜を、同様にX線回折分析で分析した結果、構造周期が膜厚方向にのみ収縮していることがわかった。

#### 【0120】

本実施例で作製した薄膜も、実施例1の薄膜と同様のX線に対する挙動を示すので、実施例1で述べたような光学素子応用が可能である。

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0121】

本発明にかかる薄膜は、X線光学素子に応用が可能である。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0122】

【図1】本発明で作製した、基板に平行な任意の断面内における局所的周期構造が膜面に垂直な6回対称軸を有しており、かつ該対称軸を含む構造の対称反射面が膜全体にわたって同一の方向にあるメソ構造体薄膜、及びメソポーラス物質薄膜を説明するための模式図である。

【図2】本発明において、基板に平行な任意の断面内における局所的周期構造が膜面に垂直な6回対称軸を有しており、かつ該対称軸を含む構造の対称反射面が膜全体にわたって同一の方向にあるメソ構造体薄膜の作製に用いられる反応容器の一例を説明するための模式図である。

【図3】本発明の実施例1において作製したメソ構造体薄膜について測定された、 $\theta-2\theta$ スキニングX線回折パターンである。

【図4】本発明の実施例1において作製したメソ構造体薄膜について測定された、面内X線回折パターンの異方性を説明する回折パターンである。

【図5】本発明の実施例1において作製したメソ構造体薄膜について測定された、面内X線回折ピークのうちの一方に対応する格子面の面内ロッピングカーブである。

【図6】本発明の実施例1において作製したメソ構造体薄膜について測定された、面内X線回折ピークのうちのもう一方に対応する格子面の面内ロッピングカーブである。

【図 7】 本発明を利用した X 線光学素子の構成を説明するための図である。

【図 8】 本発明の実施例 2 でポリイミドラングミュアープロジェクト膜を作製するために使用した成膜装置を説明するための模式図である。

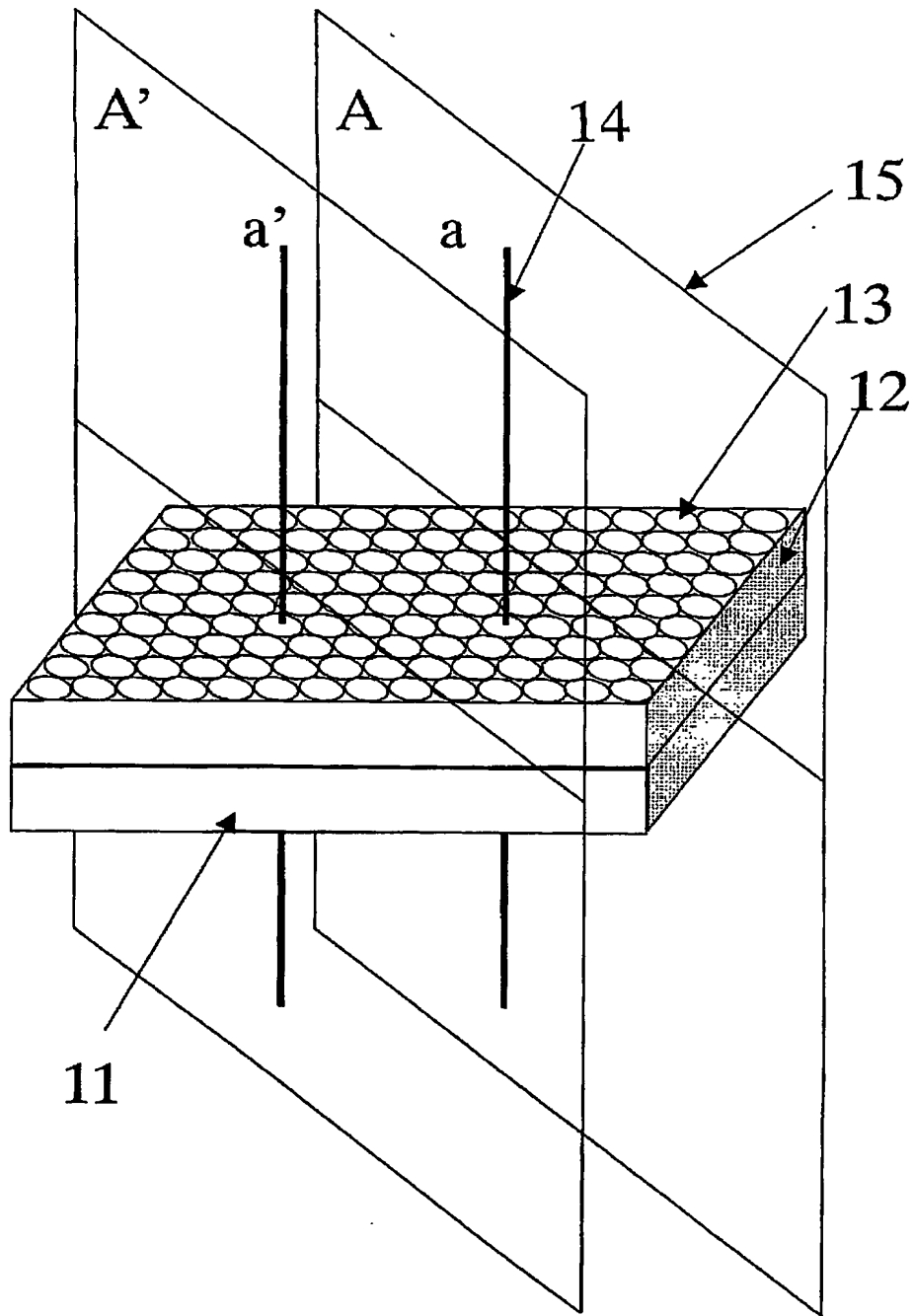
【符号の説明】

【0123】

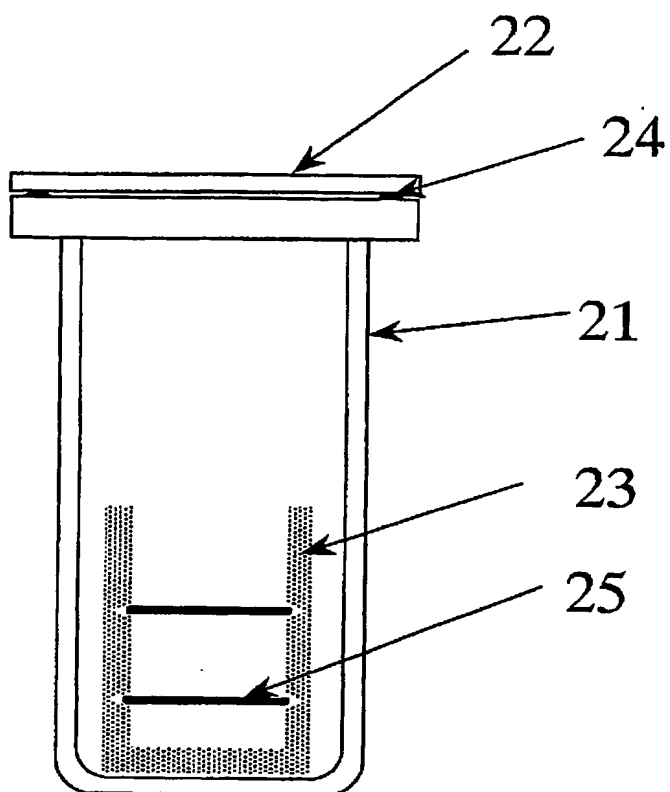
- 11：基板
- 12：メソ構造体薄膜、もしくはメソポーラス物質薄膜
- 13：細孔
- 14：膜面に垂直な 6 回対称軸
- 15：膜面に垂直な 6 回対称軸を含む構造の対称反射面
- 21：反応容器
- 22：蓋
- 23：基板ホルダー
- 24：Oリング
- 25：基板
- 81：水槽
- 82：純水
- 83：固定バリア
- 84：可動バリア
- 85：基板
- 86：水面上の単分子層



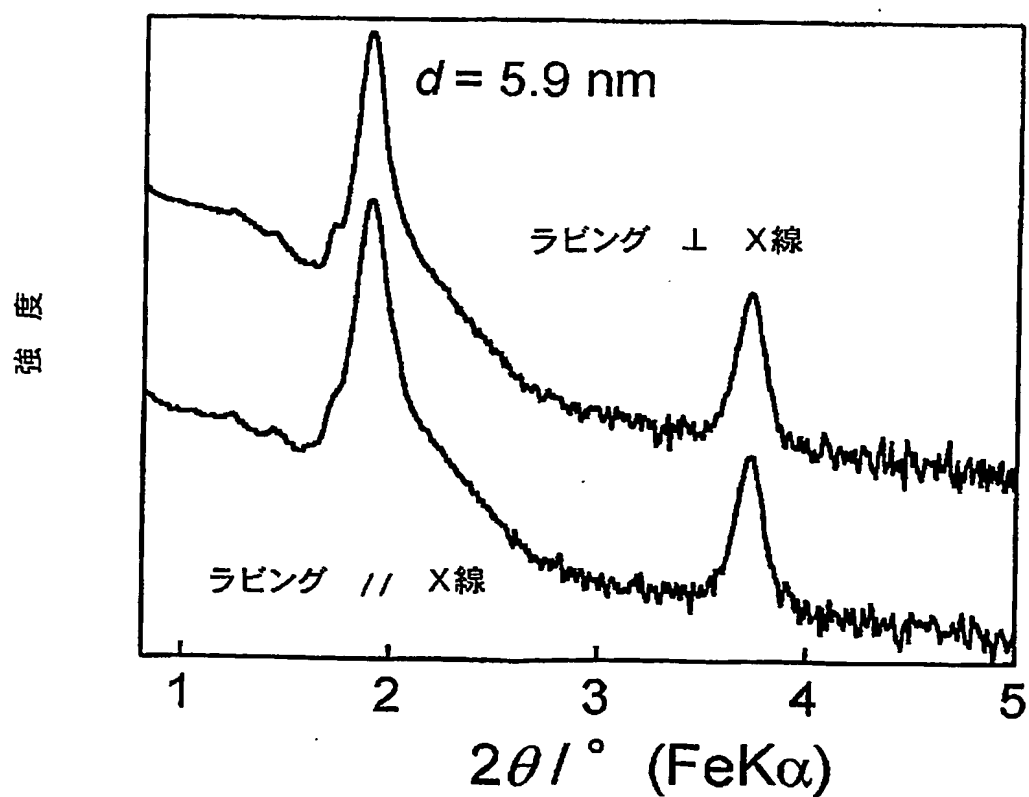
【書類名】図面  
【図 1】



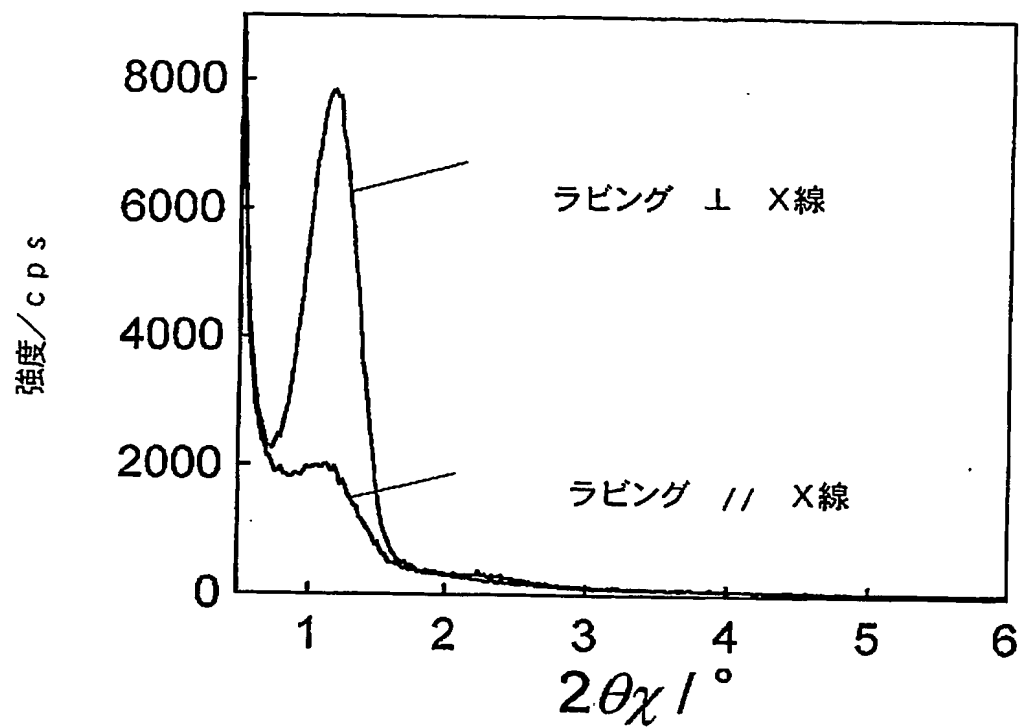
【図2】



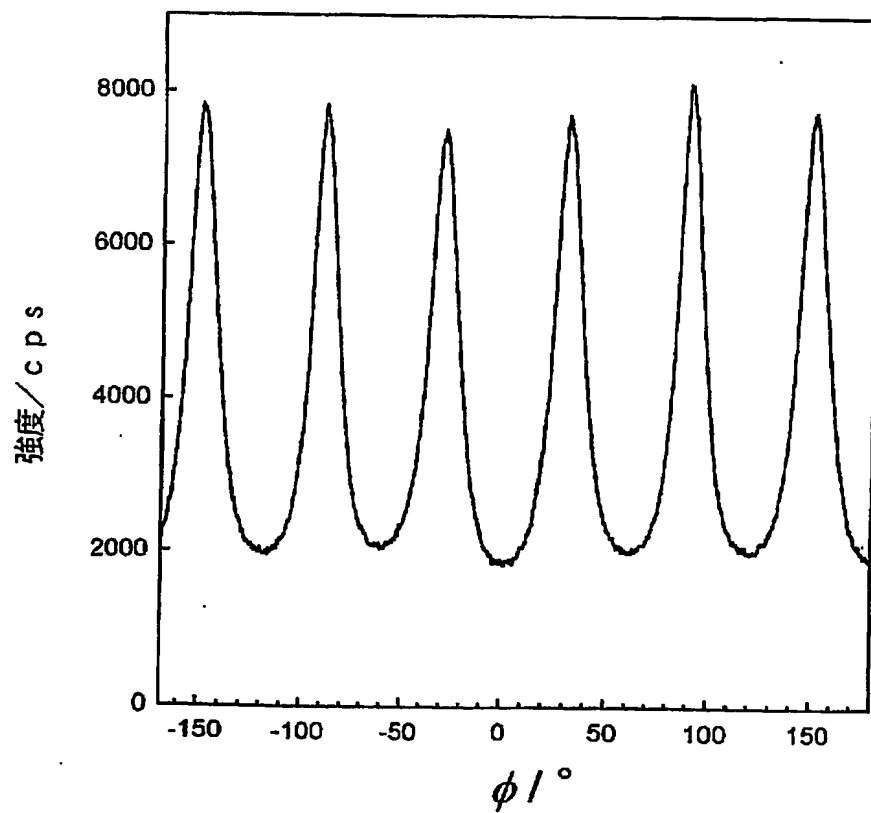
【図3】



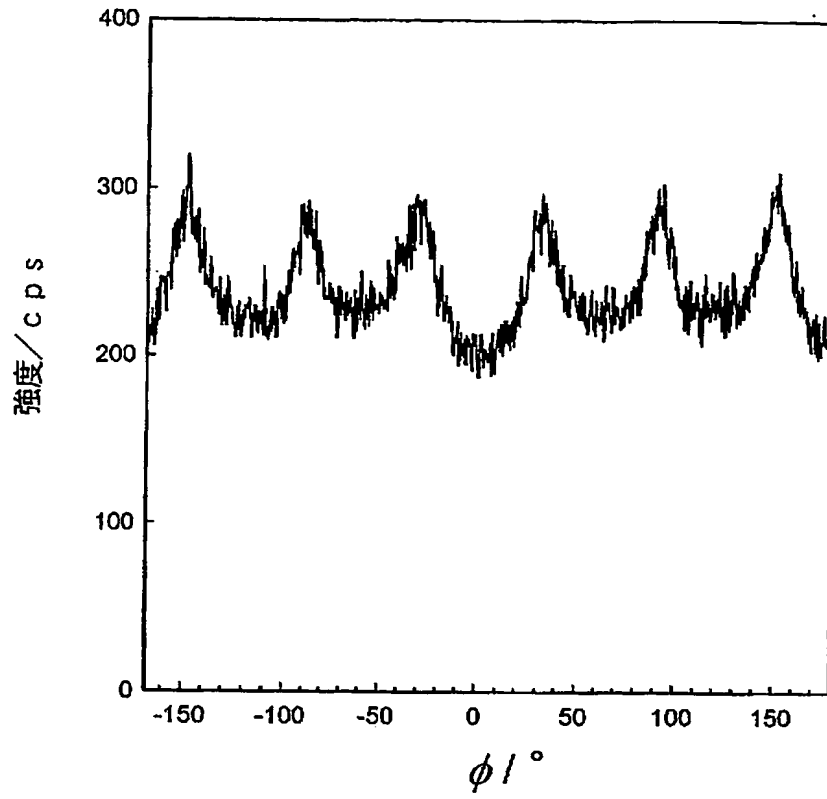
【図4】



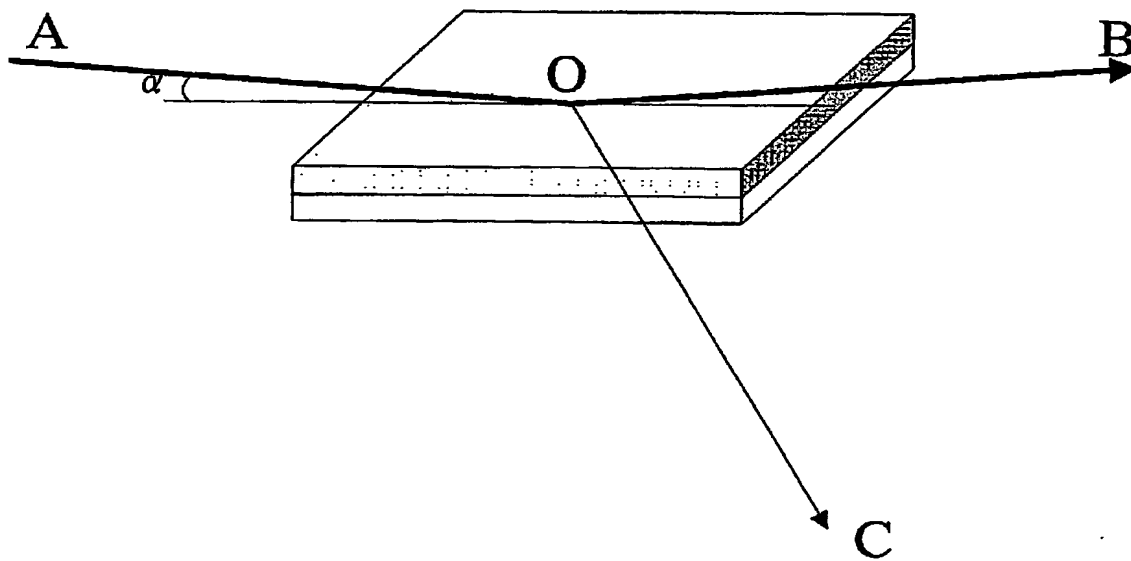
【図5】



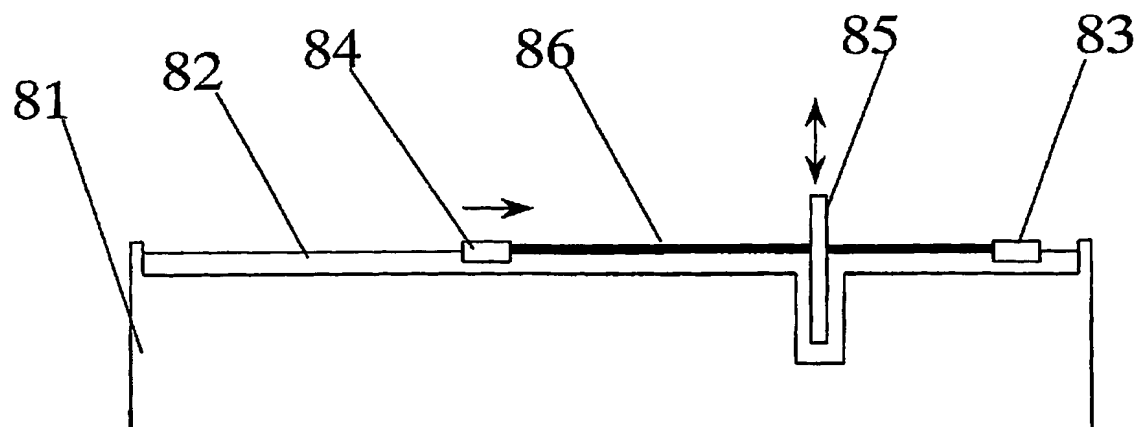
【図 6】



【図 7】



【図 8】



## 【書類名】要約書

## 【要約】

【課題】界面活性剤分子集合体が三次元的に規則配列した構造を有するメソ構造体薄膜を提供する。

【解決手段】基板表面に高分子化合物薄膜をスピンコートなどで形成し、これに対して、布を巻きつけた回転ローラーを押し付けて一方向に摩擦する。高分子材料はポリイミド、ポリアミド、ポリスチレン等である。基板は石英ガラス、シリコン基板等である。メソ構造体薄膜は、界面活性剤とシリコンアルコキシドと酸とを含む水溶液中に上記基板を保持することによって形成できる。基板を溶液中に保持した後に、60℃から120℃程度温度で、数時間乃至数日間反応させる。界面活性剤は $C_{18}H_{37}(OCH_2CH_2)_{20}OH$ 、 $C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_{20}OH$ 等である。アルコキシドはテトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラプロポキシシラン等である。触媒として塩酸、硝酸、硫酸等が用いられる。

【選択図】図1

【書類名】 手続補正書  
【提出日】 平成15年 9月 9日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【事件の表示】  
【出願番号】 特願2003-290535  
【補正をする者】  
【識別番号】 000001007  
【氏名又は名称】 キヤノン株式会社  
【代理人】  
【識別番号】 100065385  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 山下 穰平  
【電話番号】 03-3431-1831  
【手続補正1】  
【補正対象書類名】 特許願  
【補正対象項目名】 発明者  
【補正方法】 変更  
【補正の内容】  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
【氏名】 宮田 浩克  
【発明者】  
【住所又は居所】 東京都新宿区大久保3-4-1  
【氏名】 黒田 一幸  
【その他】 誤記の理由は、発明者「黒田 一幸」の住所を「東京都新宿区大久保3-4-1」と記載すべきところを、「東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内」と記載してしまったことによるものです。

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-290535
受付番号	50301494469
書類名	手続補正書
担当官	笹川 友子 9482
作成日	平成15年 9月16日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

## 【補正をする者】

【識別番号】 000001007

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100065385

【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門五丁目13番1号 虎ノ門40

MTビル 山下国際特許事務所

【氏名又は名称】 山下 穰平



特願 2 0 0 3 - 2 9 0 5 3 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 1 0 0 7]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 3 0 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号
氏 名	キャノン株式会社